

ごみ焼却環境における高 Si 添加フェライト系耐熱鋳鋼の 耐食性と炭素添加量の影響

稲毛基大*
Motohiro INAGE

小奈浩太郎*
Kotaro ONA

五十嵐正晃*
Masaaki IGARASHI

ごみ焼却炉の火格子には JIS G 5122 耐熱ステンレス鋳鋼 SCH 材が一般的に使用されている。しかし、プラスチックを含む廃棄物から生じる Cl ガス環境下では Cr_2O_3 の保護皮膜は耐食性が不十分であり早期廃却に至る場合がある。本研究では、一般的な耐熱鋳鋼と比較して高 Si 含有のフェライト系耐熱鋳鋼が Si 主体の保護皮膜により耐食性が向上すること、さらに C 添加量を増加させることで耐食性が大幅に向上することを明らかにした。

キーワード：高温腐食，耐熱鋳鋼，塩素腐食，酸化塩化雰囲気，NaCl-KCl 蒸気，火格子

1. 緒言

日本における廃棄物の中間処理は、諸外国と比べて焼却処理の比率が高く、約 80 % の廃棄物が焼却処理されている。焼却処理の特徴は、減量化、無害化、無臭化のほか、発電や熱利用によるエネルギー回収があげられる。焼却処理の方式は、ストーカ方式、流動床方式、ガス化熔融方式の 3 種類に分類されるが、現在ではストーカ方式が主流である。このストーカ方式は、燃焼炉内に廃棄物を移送するための火格子が設置されており、火格子の材料には JIS G 5122 で規定された耐熱ステンレス鋼鋳鋼品 (SCH 材) が一般的に使用されている。SCH 材は高 Cr であるため、 Cr_2O_3 皮膜の生成により、高温酸化を抑制することができる。しかし、プラスチックなどを多く含む産業廃棄物から生じる Cl ガス環境下では Cr が Cl と反応して蒸発するため Cr_2O_3 皮膜の生成が不十分となり、耐食性が著しく低下して火格子が早期に損傷・廃却に至る場合がある。火格子の早期損傷により、点検や交換のために定期補修を実施する必要があり、ランニングコストを増大させる大きな要因となっている。そのため、火格子の長寿命化に向けて、冷却効果を高める形状の最適化や、耐食性を向上させるための材料開発が精力

的に行われている。

耐熱材料には、Ni 基合金や Co 基合金があるが、Ni や Co は高価なため、費用対効果の観点から用途は限定される。これまで、Cl 腐食に関する研究として、Cl 腐食は共晶 Cr 炭化物を起点として生じることから Cr 炭化物の晶出を抑制することや、Cr 炭化物を Nb 炭化物に置換することで耐食性が向上すると報告されている^{1),2)}。一方で、Cr 炭化物が優先的に腐食しても、C 量を増加させると耐食性が向上するとの実験結果もある³⁾。また、高 Si 材料の 15Cr-5Si-Fe (mass%) が優れた耐食性を示したと報告されている³⁾。著者らは、高価な Ni の添加を抑えたフェライト系合金で、SCH 材と比較して Si 量を大幅に増加させた材料をベース組成とし、耐食性に及ぼす炭素添加の影響について明らかにしたので以下に紹介する⁴⁾。

2. 実験方法

供試材は 0.02C-3Si-0.6Mn-20Cr-1.2Ni-Fe (mass%) をベース組成として、C 添加量を変化させた合金を 15 kg の合金を溶解できる大気高周波誘導溶解炉で溶製し、砂型の Y 型試験片に鋳造した。供試材の化学組成を表 1 に示す。なお、比較材として JIS SCH2 を同様に製作した。鋳造 Y 型試験片から 15 mm × 15 mm × 3 mm の試験片

* 新報国マテリアル株式会社 (〒350-1124 埼玉県川越市新宿町 5-13-1)
Shinhokoku Material Corporation (5-13-1, Arajuku-machi, Kawagoe, Saitama, 350-1124, Japan)

表1 供試材の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Fe
0.02 %C	0.02	3.04	0.61	19.6	1.22	Bal.
0.3 %C	0.31	3.03	0.67	21.1	1.23	Bal.
0.6 %C	0.60	3.06	0.62	21.5	1.21	Bal.
1.0 %C	1.06	3.18	0.65	20.2	1.21	Bal.
SCH2	0.31	0.76	0.59	25.9	0.72	Bal.

を切り出し、表面をSiC研磨紙で#400まで研磨後、アセトンで脱脂・洗浄した。腐食試験はアルミナ製の塩(NaCl (5 g) -KCl (5 g) : 融点 670 °C) を充填し、その直上に試験片を吊り下げる手法により、管状炉(内径: ϕ 95 mm)を用い、700 °C加熱で最大100 hまで、ガス(N₂-20vol%H₂O)を400 mL/min常時供給しながら実施した。試験温度は、産業廃棄物焼却炉の火格子先端部に熱電対を取付けて実測した結果より700 °Cと定めた。耐食性は、腐食減量(mg/cm²)にて評価した。腐食減量はJIS Z 2290の脱スケール方法に基づいて処理を行い、試験前後の重量変化量を試験片表面積で除することで求めた。また、断面観察は、試料にSiウエハを樹脂にて接着させた後にダイヤモンドワイヤソーにて乾式切断し、その加工面をミリング加工で試料調整を行い、FE-EPMA及びTEMで観察・元素分析を実施した。

3. 結果と考察

図1は100 h試験後の腐食減量に及ぼすC添加量の影響を示す。高Si添加材の腐食減量は、0.3 %以上のC添加量で顕著に低下した。また、高Si添加材では、0.02 %C材でも既存のSCH2と比較して腐食減量が小さいことが分かった。C添加量が増加するほど耐食性が優れていたが、C添加量が高いほど割れ感受性が高いことから、

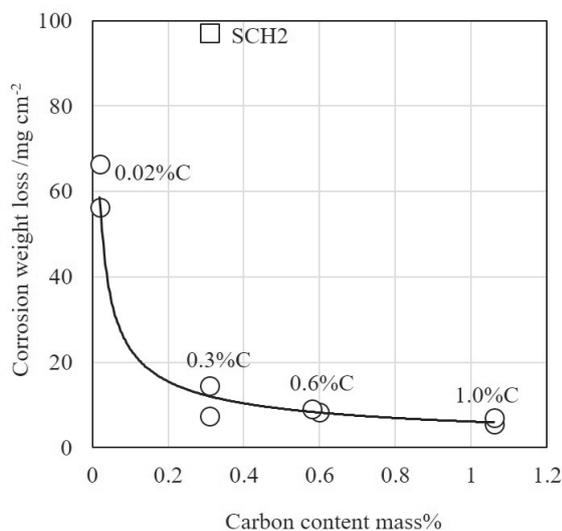


図1 100 h試験後の腐食減量に及ぼす炭素添加量の影響

以降の詳細な検討は0.02 %C材、0.6 %C材、SCH2に関する検討を行った。図2は高Si添加の0.02 %C材、0.6 %C材、並びに比較材SCH2の腐食減量の時間変化を示す。SCH2材は、短時間側から腐食減量が増大し、100 hで顕著な増加が認められた。一方、高Si添加材では、50 h程度までではC添加量によらず極めて小さな値であったが、0.02 %C材は、50 h以降で腐食減量が顕著に増大する傾向にあった。他方、0.6 %C材は、50 h以降においても腐食減量の顕著な増大は認められなかった。

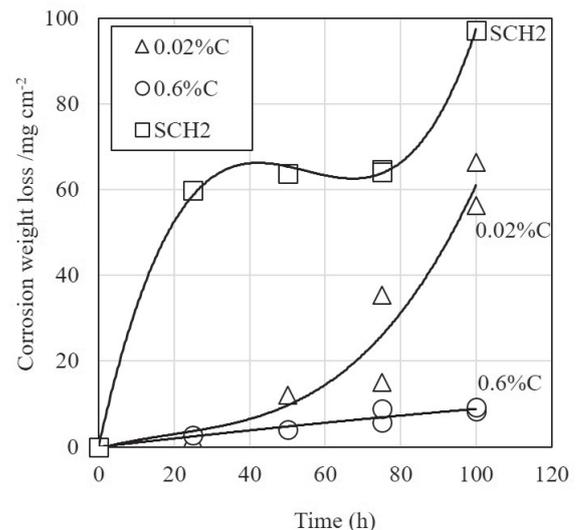


図2 SCH2と比較した高Si添加の0.02 %C材及び0.6 %C材の腐食減量の時間変化

図3は図2で示した3材質の25 hと100 h試験後の腐食断面SEM像(BSE)を示す。比較材のSCH2では25 h試験後には共晶炭化物の選択腐食が認められ、スケール厚は約150 μ m以上であった。また、100 h試験後においても同様な共晶炭化物の選択腐食とスケールの著しい成長が認められた。一方で、高Si添加材の25 h試験後では、選択腐食やスケールの著しい成長は全く認められない。しかし、0.02 %C材の100 h試験後にはみられなかった結晶粒界の選択腐食と結晶粒内部腐食が進行し、著しいスケール成長が認められた。0.6 %C材については、100 h試験後にはスケール直下に共晶炭化物が消失した層が認められたが、その他の顕著な組織変化はみられなかった。

図4は高Si添加材の25 h試験後の断面EPMA分析結果を示す。0.6 %C材は、0.02 %C材と比較して、スケール/母材界面に薄く均一なSi-Fe-Oからなるスケールの形成が認められた。また、その上部にあるCr-Fe-Oからなるスケール中のCr濃度が0.02 %Cと比較して高かった。図5は観察結果をまとめた模式図を示す。SCH2では共晶炭化物の選択腐食が認められ、短時間の25 hから厚いスケールを形成していた。高Si+低C添加材では、

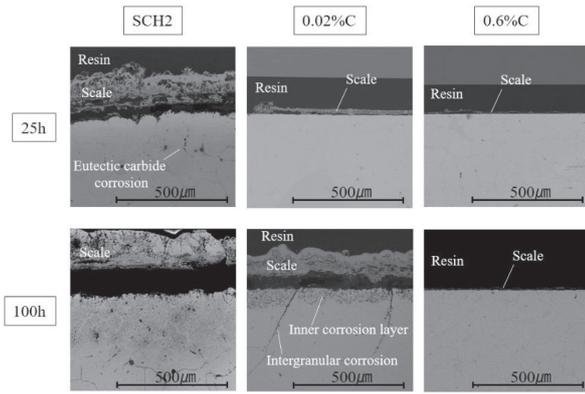


図3 図2で示した3材質の25 h及び100 h試験後の腐食断面BSE像

短時間の25 hは著しい腐食は認められなかったが、長時間の100 hで内部腐食と厚いスケールの形成が認められた。高Si+高C添加材では、短時間の25 hから長時間の100 hまで著しい腐食は認められなかった。図6は図4で示した0.6 %C材の25 h試験後のSi-Fe-OからなるスケールをTEM観察した結果を示す。電子線回折像より、ハローパターンが認められ非晶質であることがわかった。

以上の結果より、高Si添加材はJIS SCH2と比較して耐食性が極めて高いことが明らかとなった。特に短時間の25 h試験では、低SiのSCH2と高Si材料で顕著な差が認められた。これは、高Si添加により非晶質の保護性

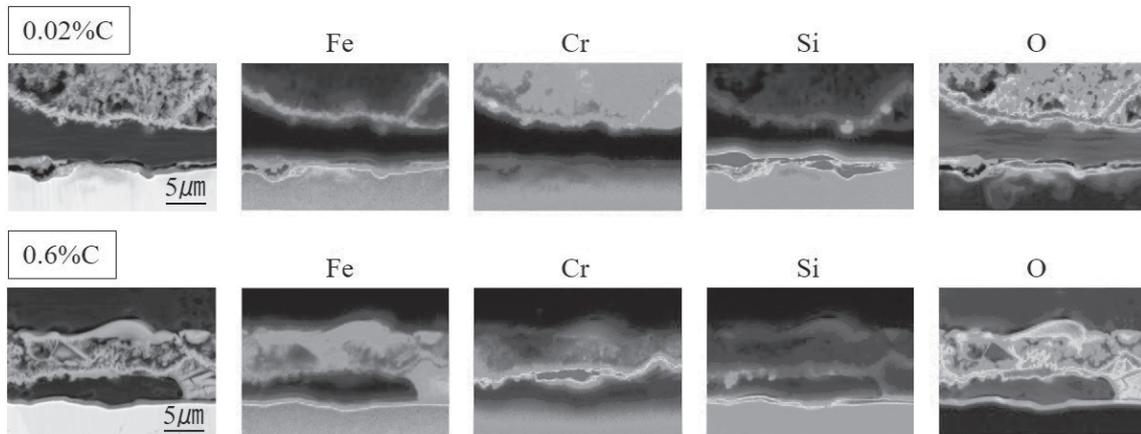


図4 高Si添加材の25 h試験後の断面EPMA分析結果

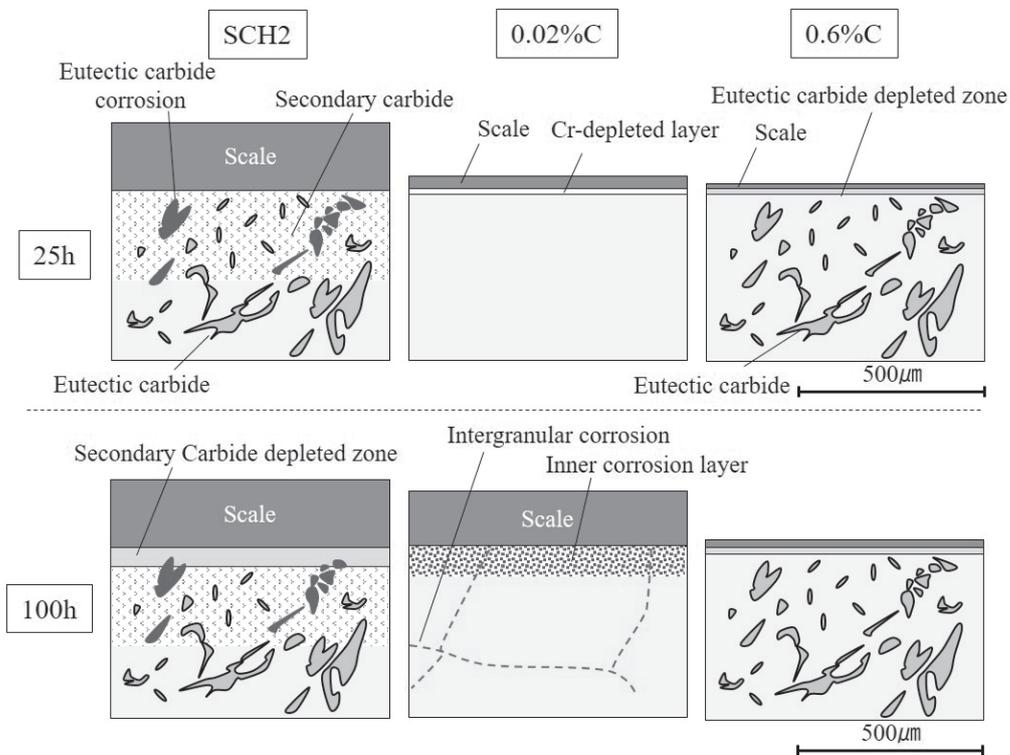


図5 図3と図4で示した観察結果の模式図

のSi-Fe-Oからなるスケールが生成し、SCH2と比較してClガスの侵入が著しく抑制されたため、腐食減量が少なくなると推察される。一方で、長時間の100 h試験では、高Si添加材でもC添加量により耐食性に優位差が認められた。図7はThermo-Calc. (TCFE9データベース使用)により700℃におけるSi活量を計算した結果を示す。C添加量が増加するとSi活量が顕著に増加し、0.6% C材では0.02% C材の約2倍であった。このSi活量の増加が、緻密で均一な保護性のSi-Fe-Oからなるスケールの生成に寄与すると推察される。また、図8はThermo-Calc. (SSUB6データベース使用)により700℃における(Fe-C-3Si-20Cr-1Ni)-O₂-Cl₂の平衡状態を計算した結果を示す。C添加量が増加するとCrCl₂の生成する平衡Cl₂分圧が約1桁上昇することが明らかとなった。これにより、マトリックス中のCrの塩化が抑制されたと推察される。

4. 結言

高Si添加フェライト系耐熱鋳鋼のClガス環境における耐食性に及ぼすSiの効果とC添加量の影響を検討した

結果、既存のSCH2に比べて耐食性が著しく向上することがわかった。さらに炭素添加量が増加すると長時間まで耐食性が維持されることが明らかとなった。以上の結果から、高Si添加材におけるSiとCの相乗効果により、Clガス環境下での耐食性が大幅に向上することが示された。本研究の成果は、焼却炉の火格子材料の長寿命化に寄与するものと期待される(第71回材料と環境討論会講演大会論文⁴⁾)。

参考文献

- 1) H. Takahashi, Y. Miyakoshi, S. Kamota, S. Hayashi, T. Narita, S. Jimbo, Y. Urakami, T. Oka, H. Yakuwa and M. Noguchi, *Zairyo-to-kankyo*, 50 (2001) 472 ~ 476.
- 2) H. Takahashi, T. Oka, Y. Urakami, S. Jimbo, H. Yakuwa, M. Noguchi and T. Narita, *Zairyo-to-kankyo*, 54 (2005) 212 ~ 217.
- 3) Hans Jürgen Grabke, Michael Spiegel, Armin Zahs, *Materials Research*, 7 (2004) 89 ~ 95.
- 4) M. Inage, K. Ona, *Zairyo-to-kankyo*, 74 (2025) 1 ~ 5.

受理日：令和7年5月19日

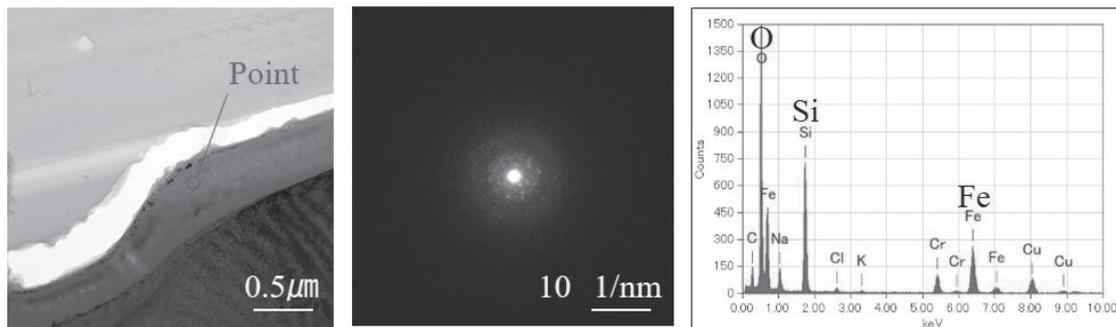


図6 図4で示した0.6% C材の25 h試験後のSi-Fe-OからなるスケールのTEM観察結果

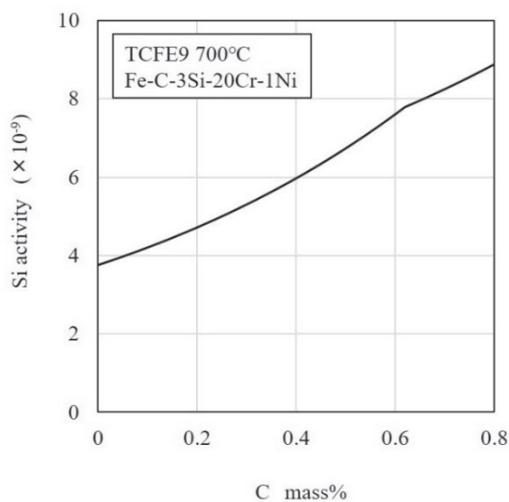


図7 Si活量に及ぼす炭素添加量の影響 (Thermo-Calc.)

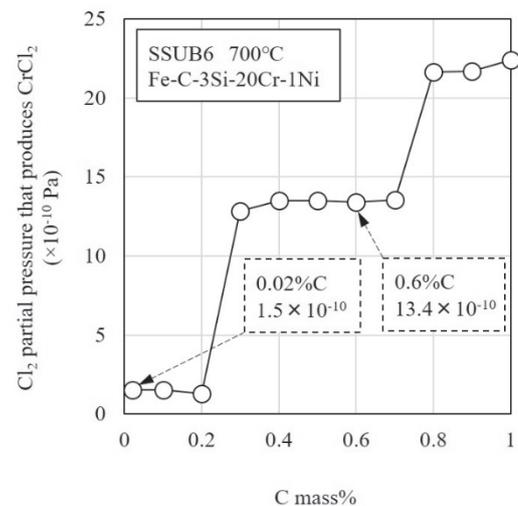


図8 CrCl₂を生成する平衡Cl₂分圧に及ぼす炭素添加量の影響 (Thermo-Calc.)